

Original document

RADIATION CURING PASTE COMPOSITION FOR BAKING AND STRUCTURE USING THE SAME

Publication number: JP2001040021 (A)

Publication date: 2001-02-13

Inventor(s): KATO ISAO; ARAI JUNICHI ±

Applicant(s): TOPPAN PRINTING CO LTD ±

Classification:

- international: C08F2/46; H01G4/12; H05K1/03; C08F2/46; H01G4/12; H05K1/03; (IPC1-7): C08F2/46; H01G4/12; H05K1/03
- European:

Application number: JP19990217067 19990730

Priority number (s): JP19990217067 19990730

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

Abstract of JP 2001040021 (A)

[Translate this text](#)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a radiation-curing paste composition for baking capable of increasing the aspect ratio of a pattern to be formed and shortening the pattern-forming process and provide a structure using the same in a method for forming inorganic structures such as insulators, dielectrics and the likes by printing or transcription. **SOLUTION:** This radiation-curing paste composition comprises (A) an inorganic powder containing a black pigment which reduces permeability in the ultraviolet region by baking at ≥ 400 deg.C, (B) a photopolymerization initiator and (C) a radiation-curing monomer containing an acryloyl group of ≥ 2 functionality and has a saturated chain hydrocarbon structure having ≥ 4 C atoms as a main ingredient. Instead of the ingredient (C), (D) a radiation-curing monomer containing an acryloyl group of ≥ 1 functionality and has ≥ 4 C saturated chain hydrocarbon structure and (E) a radiation-curing monomer containing an acryloyl group having ≥ 2 functionality can be used.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40021

(P2001-40021A)

(43)公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 2/46

H 01 G 4/12

// H 05 K 1/03

識別記号

610

F I

C 08 F 2/46

H 05 K 1/03

H 01 G 4/12

テマコード^{*} (参考)

4 J 0 1 1

6 1 0 H 5 E 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-217067

(22)出願日

平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 加藤 功

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷式会社内

(72)発明者 新井 潤一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 焼成用放射線硬化ペースト組成物およびそれを用いた構造体

(57)【要約】

【課題】印刷や転写法による絶縁体、誘電体などの無機構造体の形成方法において、形成するパターンのアスペクト比の向上、およびパターン形成工程の短縮が可能となる焼成用放射線硬化ペースト組成物とそれを用いた構造体の提供。

【解決手段】(A) 400°C以上の焼成により紫外域における透過率が減少する黒色顔料を含む無機粉末、

(B)光重合開始剤および(C)2官能以上のアクリロイル基を含有し、炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーを主成分とする焼成用放射線硬化ペースト組成物としたものである。また、

(C)の代わりに(D)1官能以上のアクリロイル基を含有し炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーおよび(E)2官能以上のアクリロイル基を含有する放射線硬化モノマーを用いてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 400°C以上の焼成により紫外域における透過率が減少する黒色顔料を含む無機粉末、

(B) 光重合開始剤および(C)2官能以上のアクリロイル基を含有し、炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーを主成分とする焼成用放射線硬化ペースト組成物。

【請求項2】(A) 400°C以上の焼成により紫外域における透過率が減少する黒色顔料を含む無機粉末、

(B) 光重合開始剤、(D)1官能以上のアクリロイル基を含有し炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーおよび(E)2官能以上のアクリロイル基を含有する放射線硬化モノマーを主成分とする焼成用放射線硬化ペースト組成物。

【請求項3】請求項1または2記載の焼成用放射線硬化ペースト組成物をパターン形成した後、放射線により露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体。

【請求項4】請求項1または2記載の焼成用放射線硬化ペースト組成物を被転写体上に転写し、放射線により露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、焼成により無機構造体を形成するための焼成用放射線硬化ペースト組成物に関するものである。さらに詳しくは、電子機器などの回路基板、各種ディスプレイなどの製造において、厚膜形成技術を活用した絶縁体、誘電体などの無機構造体の形成に利用される。

【0002】

【従来の技術】従来より、絶縁体、誘電体等の無機厚膜形成方法としてスクリーン印刷等の印刷塗工技術、転写技術などがある。最終形成材料である無機物およびパターン成形性を付与する有機物からなるペーストを印刷および転写などによりパターンを基板に形成し、さらに焼成することにより、無機焼成パターンを得ている。

【0003】このような無機焼成パターン形成用ペーストとして、溶剤型の非放射線硬化焼成ペーストや同じく溶剤型の放射線硬化焼成ペーストがある。これらは、無機焼成パターンを形成する過程において熱乾燥、冷却の工程を必要とするため、タクトタイムが大幅にかかっている。

【0004】このような問題点を解決するため、無溶剤型の放射線硬化焼成ペーストが特開昭54-13591号公報の実施例1に開示されている。しかしながら、無溶剤型放射線硬化焼成ペーストでは、溶剤を用いていないため、構造体の成形性を高めるためには、有機物が溶剤型と比較して多く含まれている。このため、焼成時に割れ、剥がれが発生するという問題点があった。

【0005】また、溶剤型焼成用放射線硬化ペースト組成物であっても、溶剤量を最小限にすることによって、上述した熱乾燥、冷却の工程を行うことなく、光硬化をはじめとする放射線硬化により成形が可能である。

【0006】ただし、放射線硬化ペースト組成物が放射線を吸収してしまう場合には、露光深度が十分に得られず、硬化が不十分となり高精細のパターンが得られないという問題点があった。そのため、厚膜パターンを得るためにには、ペースト塗布、露光を何回も繰り替えすなどの方法をとる必要があった。特に、紫外光にて硬化を行い、透過率が低い黒色である場合は露光深度が浅くなり、硬化が不十分となる傾向が強かった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、熱乾燥、冷却工程が不要であり、かつ露光深度を向上させる焼成用放射線硬化ペースト組成物とこれを用いて形成した構造体、およびこれを焼成することにより、焼成前に比べて透過率が減少する構造体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、(A) 400°C以上の焼成により紫外域における透過率が減少する黒色顔料を含む無機粉末、(B) 光重合開始剤および(C) 2官能以上のアクリロイル基を含有し、炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーを主成分とする焼成用放射線硬化ペースト組成物である。

【0009】本発明の第2の発明は、(A) 400°C以上の焼成により紫外域における透過率が減少する黒色顔料を含む無機粉末、(B) 光重合開始剤、(D) 1官能以上のアクリロイル基を含有し炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーおよび(E) 2官能以上のアクリロイル基を含有する放射線硬化モノマーを主成分とする焼成用放射線硬化ペースト組成物である。

【0010】本発明の第3の発明は、請求項1または2記載の焼成用放射線硬化ペースト組成物をパターン形成した後、放射線により露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体である。

【0011】本発明の第4の発明は、請求項1または2記載の焼成用放射線硬化ペースト組成物を被転写体上に転写し、放射線により露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態につき説明する。

【0013】本発明における組成比は、おおよそ次の通りである。

(A) 無機粉末	70~92重量部
(B) 光重合開始剤	0.1~1重量部
(C)、(D) および(E) 放射線硬化モノマー	5~24重量部
その他(溶剤、添加剤など)	2~5重量部

以上の組成について順を追って説明する。

【0014】本発明における(A)無機粉末は、ガラスフリット、骨材(フィラー)および黒色顔料から構成される。ガラスフリットは、焼成温度の低温化のため、低融点であるPbO-B₂O₃-SiO₂系、PbO-ZnO-B₂O₃系、PbO-ZnO-B₂O₃-SiO₂、ZnO-B₂O₃-SiO₂などを用いることが好ましいが、これに限るものではない。フィラーとしては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ムライト、マグネシアなどの無機酸化物や目的とする焼成温度では軟化しない前述のガラスフリットよりも高融点であるガラスフリットもフィラーとして用いることができる。さらに、黒色顔料もフィラーとして機能させることも可能である。

【0015】黒色顔料としては、Cr、Fe、Co、Mn、Cu、Ni等の酸化物があげられる。本発明では、焼成前後で透過率を変化させるため、焼成による(温度上昇による)酸化物のイオン価の変化(酸化、還元反応)に起因する色の変化を利用する。例えば、コバルトでは緑褐色のCoOを焼成した場合にできるCo₃O₄は黒色である。同様に、銅では赤色のCu₂Oは、黒色のCuOになり、鉄では赤褐色のFe₂O₃は、黒色のFeOになる。また、ニッケルでは緑黒色のNiOは、黒色のNi₂O₃になる。これらの色の変化、および最高焼成温度を勘案して、添加する材料の組み合わせを決定する。なお、上記の黒色顔料を2種類以上添加することが好ましい。

【0016】本発明に用いる(B)光重合開始剤としては、アセトフェノン、2,2'-ジトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等を用いることができる。これらは、単独または2種類以上を混合して用いることができる。

【0017】本発明における、(C)2官能以上のアクリロイル基を含有し、炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーは、燃えやすく形成性を付与する目的として用いる。例えば、1,4-ブタジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート等がある。これらは、単独もしくは2種類以上を混合して用いることができる。

【0018】本発明における、(D)1官能以上のアクリロイル基を含有し、炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマーは、燃えやすく形成性を付与する目的として用いる。例えば、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソステリアル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等がある。これらは、単独もしくは2種類以上を混合して用いることができる。

【0019】本発明に用いる(E)2官能以上のアクリロイル基を含有する放射線硬化モノマーは、燃えやすく形成性を付与する目的として用いる。例えば、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート系、プロピレン(メタ)アクリレート系、ビスフェノール(メタ)アクリレート系、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート系、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート系、ジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート系等がある。これらは、単独または2種類以上を混合して用いることができる。

【0020】また、粘度調整や光硬化状態を調節する目的で、以下のような単官能の放射線硬化モノマーを添加しても良い。具体的には、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のエーテル系、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシポロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ系、その他にアミン系、ハロゲン系、シリコーン系などの(メタ)アクリレート類があげられる。これらは、単独もしくは2種類以上を混合して用いることができる。

【0021】ペーストに必要な流動性を確保するため、バインダー溶液を添加しても良い。バインダー溶液は一般にバインダー樹脂を溶剤中に溶解した溶液である。例えば、バインダー樹脂は、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系高分子、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、クロロブレンゴム、アクリルゴム、イソブレン系合成ゴム、環化ゴム等の天然高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン

等の合成高分子等がある。これらの樹脂を単独、混合または共重合体として用いることができる。

【0022】溶剤としては、トルエン、キシレンテトラリン等の炭化水素系、メタノール、エタノール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、エチレングリコール系、ジエチレングリコール系溶剤などを用いることができる。

【0023】その他に、添加剤としては、イソビタン脂肪酸エステル、ベンゼンスルホン酸等の分散剤、ブチルセテアレート、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソデシルフタレート等の可塑剤、湿润剤、分散剤、重合禁止剤等を必要に応じて添加してよい。

【0024】これらの材料をロールミル、ビーズミル、自動乳鉢等の混合装置を用いて、ペーストに調合する。

【0025】調合したペーストを用いて、バーニングを行う。本発明の組成物は、マスク露光によるバーニングには適していない。そのため、紫外線をはじめとする放射線による硬化という特性を生かしたパターン形成が必要となる。従って、パターン形成方法としては、スクリーン印刷、凹版や剥離フィルムを利用した転写による方法などがあるが、どの方法を用いてもよい。パターン形成後、紫外線などの放射線で硬化する。次に、400°C以上の高温で焼成を行うことによって、所望の形状を持った黒色無機構造体を作製することができる。この組成物にて作製できる構造体は、幅100μm以下の微細でありかつ、複雑、アスペクト比が3程度の構造体の作製も可能である。

【0026】

【実施例】以下に実施例を示す。なお、焼成前後の透過率は分光光度計を用いて、365nmにおける透過率において評価した。

【0027】<実施例1>まず、焼成用放射線硬化ペースト組成物の組成を以下に示す。

無機粉末	68重量部
ほうけい酸鉛ガラスフリット	9重量部
フィラー(ムライト)	2重量部
黒色顔料	0.8重量部
Cu ₂ O	0.7重量部
Co ₂ O	0.5重量部
Cr ₂ O ₃	
2官能以上のアクリロイル基を含有する放射線硬化モノマー	
トリメチロールプロパントリメタクリレート	12重量部
1官能以上のアクリロイル基を含有し炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含	
有する放射線硬化モノマー	
ステアリルアクリレート	4重量部
光重合開始剤	
ベンゾフェノン	2重量部
添加剤	
5%エチルセルロース/ジエチレングリコール	
モノメチルエーテルアセテート溶液	5重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混練し、ペーストとした。

【0028】上記ペーストを10cm角のソーダライムガラス基板上全面にスクリーン印刷にて10μm厚に塗布した後、紫外線を2000mJ/cm²照射した。照射後、ペーストは下層まで硬化していた。次に、600

無機粉末	69重量部
ほうけい酸鉛ガラスフリットガラスフリット	9重量部
フィラー(ZrO ₂)	2重量部
黒色顔料	0.7重量部
Cr ₂ O ₃	0.6重量部
CoO	0.6重量部
Fe ₂ O ₃	0.2重量部
MnO	
2官能以上のアクリロイル基を含有し、炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を	

°Cにて焼成を行った。焼成後、割れ、はがれ等は発生していないかった。なお、焼成前の透過率は15%であり、焼成後の透過率は6%であった。

【0029】<実施例2>まず、焼成用放射線硬化ペースト組成物の組成を以下に示す。

含有する放射線硬化モノマー

1, 9-ノナンジオールメタクリレート 10重量部

单官能の放射線硬化モノマー

2-メトキシエチルアクリレート 3重量部

光重合開始剤

ベンゾフェノン 1重量部

添加剤

フタル酸ジフェニル 1重量部

5%エチルセルロース/ジエチレングリコール 3重量部

モノメチルエーテルアセテート溶液 3重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混練し、ペーストとした。

【0030】このようにして得られたペーストを実施例1と同様に10cm角のソーダライムガラス基板上全面にスクリーン印刷にて100μm厚に塗布した後、紫外線を2000mJ/cm²照射した。照射後ペーストは十分硬化していた。次に、形成したパターンを600°C

無機粉末

ほうけい酸鉛ガラスフリット 65重量部

黒色顔料

Fe₂O₃ 0.3重量部Cu₂O 0.4重量部Cr₂O₃ 0.3重量部フィラー (Al₂O₃) 8重量部

2官能以上のアクリロイル基を含有する放射線硬化モノマー

エチレンオキサイド付加トリメチロール

プロパントリアクリレート (n=10) 11重量部

单官能の放射線硬化モノマー

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (n=10) 6重量部

1官能以上のアクリロイル基を含有し炭素数4以上の鎖式飽和炭化水素構造を含有する放射線硬化モノマー

ラウリルアクリレート 4重量部

光重合開始剤

ベンゾフェノン 3重量部

添加剤

フタル酸ジフェニル 2重量部

上記組成を、ロールミルにて混練し、ペーストとした。

【0032】このようにして得られたペーストを、格子形状の四型 (巾50μm、高さ100μm、ピッチ180μm) の金型にスクリーン印刷を用いて埋め込んだ。このとき、凹版上に約30μmの厚さのベタ層が形成された。ペーストを被覆した面から紫外線を2000mJ/cm²照射した。次に、厚さ5μmでアクリル樹脂系接着剤を塗布したソーダライムガラス基板とペーストを埋め込んだ金型を1kgf/cm²の圧力でプレスし、接着剤が固化した後金型を剥がした。このときペーストは十分に硬化しており、パターンが破壊されることなかった。次に、形成したパターンを600°Cで焼成を行って、パターンを形成した。焼成したパターンは、割

で焼成を行って、パターンを形成した。焼成したパターンは、割れ、剥がれ等が無く、また短絡も発生していなかった。なお、焼成前の透過率は2%であり、焼成後の透過率は0.5%であった。

【0031】<実施例3>まず、焼成用放射線硬化ペースト組成物の組成を以下に示す。

れ、剥がれが発生しなかった。なお、焼成前の透過率は1.8%であり、焼成後の透過率は0.4%であった。

【0033】<比較例1>実施例3記述の無機粉末において、黒色顔料として紫外線透過率の低いCuOを同量添加した。このペーストを実施例3と同様にパターン形成を試みた。その結果、硬化が不十分であり、表層部しか硬化していなかった。この状態で焼成を行い、焼成前後の透過率を比較した結果、ともに0.6%であり、変化していなかった。実施例3による本発明は比較例1の構造体に比べて、紫外線照射が1回で硬化している上に、紫外線透過率も低くなっている、良好な結果を示した。

【0034】

【発明の効果】本発明の焼成用放射線硬化ペースト組成物によれば、印刷や転写法による絶縁体、誘電体などの無機構造体の形成方法において、一回の露光深度が深く

なり、アスペクト比の高い黒色構造体の形成やパターン形成工程の短縮が可能となる。また、熱乾燥、冷却の工程を利用することなく形成することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 AC04 PA07 PA15 PA16 PB08
PB22 PB25 PC08 QA03 QA04
QA07 QA12 QA13 QA23 QA24
QA37 QA46 SA01 SA02 SA04
SA12 SA14 SA16 SA21 SA22
SA31 SA34 SA51 SA54 SA62
SA64 TA03 TA06 TA09 UA01
VA01 VA04 WA07 WA10
5E001 AE00 AE04 AH01 AH09 AJ02